

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-066600

(43)Date of publication of application : 19.03.1993

(51)Int.Cl.

G03G 9/08  
G03G 9/087

(21)Application number : 03-224227

(71)Applicant : DAINIPPON INK &amp; CHEM INC

(22)Date of filing : 04.09.1991

(72)Inventor : TASHIRO NAMİYUKI  
TAKAYANAGI HITOSHI  
SHINTO HIROKO

## (54) CAPSULE TYPE TONER AND PRODUCTION THEREOF

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the capsule type toner particles which do not contain a dispersion stabilizer and are dispersed with coloring agents uniformly in the particles by the simple process and to obtain desired characteristics (electrostatic chargeability, flow property, fixability, etc.) by easily controlling the grain sizes with the quantity of the bases to neutralize the acid groups, forming a grain size distribution to a normal distribution and using various kinds of anion type self-water dispersible resins.

CONSTITUTION: This capsule type toner is formed by including the coloring agents into the anion type self-water dispersible resins. This process for production of the capsule type toner consists of a 1st stage for mixing and dispersing both components consisting of, 100 parts anion type self-water dispersible resins and 2 to 150 parts coloring agents, a 2nd stage for forming the capsulated particles in an aq. medium by phase transition emulsification thereof and a 3rd stage for separating the formed capsule particles from the aq. medium and drying the particles.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3063269

[Date of registration] 12.05.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The capsule mold toner with which the endocyst of the coloring agent was carried out to anion mold self-water-dispersion resin.

[Claim 2] The manufacture approach of the capsule mold toner characterized by to consist of the first process which makes the mixed constituent containing anion mold self-water-dispersion resin and a coloring agent distribute, the second process which make the particle encapsulated in the water medium by carrying out phase-inversion emulsification of said distributed constituent generate, and the third process which separate the capsule particle which generated in said water medium out of a water medium, and make dry.

[Claim 3] The first process which makes the mixed constituent containing anion mold self-water-dispersion resin and a coloring agent distribute, and by carrying out phase inversion emulsification of said distributed constituent Consist of the second process which makes the particle encapsulated in the water medium generate, and the third process which separates the capsule particle generated in said water medium out of a water medium, and is made to dry, and, moreover, it sets after this phase inversion emulsification. The manufacture approach of the capsule mold toner characterized by making the neutralized acid radical reverse-neutralize.

[Claim 4] The above mentioned anion mold self-water-dispersion resin Acid radical content polymerization nature monomers It is the copolymer obtained using one sort of compounds. it is chosen out of the group which consists of acid radical content polymerization nature oligomer, polymerization nature monomers which do not contain an acid radical, and polymerization nature oligomer which do not contain an acid radical -- few -- \*\* -- And the capsule mold toner according to claim 1 which is what has the 20-500mg [ per 100g ] acid radical of resin solid content.

[Claim 5] The above mentioned anion mold self-water-dispersion resin Acid radical content polymerization nature monomers It is the copolymer obtained using one sort of compounds. it is chosen out of the group which consists of acid radical content polymerization nature oligomer, polymerization nature monomers which do not contain an acid radical, and polymerization nature oligomer which do not contain an acid radical -- few -- \*\* -- And the manufacture approach of the capsule mold toner according to claim 2 or 3 which is what has the 20-500mg [ per 100g ] acid radical of resin solid content.

[Claim 6] said anion mold self-water-dispersion resin carried out is chosen from the group which consists of a carboxyl group, a phosphate group, a sulfonic group, and a sulfuric-acid radical -- few -- \*\* -- the capsule mold toner according to claim 1 or 4 which is what has one sort of acid radicals.

[Claim 7] said anion mold self-water-dispersion resin carried out is chosen from the group which consists of a carboxyl group, a phosphate group, a sulfonic group, and a sulfuric-acid radical -- few -- \*\* -- the manufacture approach of the capsule mold toner according to claim 2, 3, or 5 which is what has one sort of acid radicals.

[Claim 8] The manufacture approach of the capsule mold toner according to claim 2 or 3 which consists of making the electrification control agent of 0.1 - 5 weight section add further in the first above mentioned process.

[Claim 9] The manufacture approach of the capsule mold toner according to claim 2 or 3 which consists of making the release agent of 0.1 - 5 weight section add further in the first above mentioned process.

[Claim 10] The manufacture approach of the capsule mold toner according to claim 2 or 3 which consists of making magnetic powder add further in the first above mentioned process.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention is made new and relates to a useful capsule mold toner and its manufacture approach. Furthermore, anion mold self-water-dispersion resin and a coloring agent are used for a detail as an indispensable component, respectively. It is related with the capsule mold toner which is obtained and with which the endocyst of the coloring agent was carried out to anion mold self-water-dispersion resin. Fundamentally The first process which makes the mixed constituent containing both such components distribute, and by carrying out phase inversion emulsification of said distributed constituent It is related with the manufacture approach of the toner which divides and is used as an object for the development of an electrostatic latent image which consists of the second process which makes the particle encapsulated in the water medium generate, and the third process which separates the capsule particle generated in said water medium out of a water medium, and is made to dry.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a fine-particles toner for using an electrostatic latent image as a visible image, the resin for toners is made to distribute additives, such as a coloring agent, a release agent, and an electrification control agent, by melting mixing, this is mechanically ground after cooling, and what is obtained by making it classify is common the appropriate back.

[0003] However, the toner obtained by such approach, The lowness of the instability of the electrical property for the ability not to cover with resin completely and the yield in the case of attaining diameter-ization of a granule and the various problems [ say / the lowness of the limitation of a coloring agent addition etc. ] which are not desirable are further connoted above all like [ in case coloring agents are the variation in the electrical property produced from mixed unevenness / a coloring agent or a release agent /, fluid badness for particle shape to be an indeterminate form, and conductivity like carbon ].

[0004] moreover, preparation of a toner -- the time -- carrying out -- even if -- the above approaches -- having followed -- a case -- \*\*\*\* -- melting kneading and grinding -- requiring -- electrical energy -- consumption is great. as the future toner for high resolving -- 5 microns (micrometer) -- although diameter[ of a granule ]-izing (the present condition is 10-15 micrometers.) of level and high concentration-ization of a coloring agent are especially needed, it is the actual condition which is referred to as being unable to oppose by the so-called grinding method after all.

[0005] It has succeeded in an examination according to various kinds of polymerization methods also as approaches other than the above-mentioned grinding method. For example, the approach by the suspension-polymerization method is proposed by JP,57-53756,A, JP,59-161,A, and JP,59-123851,A.

[0006] Although this suspension-polymerization method distributes a coloring agent, an additive, etc. in a monomer (monomer) and it is said for the polymerization of this under high shear in an aquosity medium to the bottom of existence of a suspension stabilizer that it carries out the appropriate back, these coloring agents, additives, etc. are difficult for there to be nothing and for stability to carry out mixed distribution to the thing of hypoviscosity like a monomer moreover in a monomer and the thing which not necessarily has compatibility.

[0007] Therefore, it shifts to the aqueous phase during a polymerization, and it sometimes even lapses into the situation where neither a coloring agent nor an additive exists in a polymer particle, and there is sometimes a fault of not accompanying at mind, surely.

[0008] Moreover, contrary to it, a coloring agent may condense during a polymerization, the block object of a coloring agent may arise, and it may become the panel where heterogeneity is puffed up. Especially the coloring agent with a small particle size of the primary particle like carbon serves as a place which may be quite firm

secondary floc, and causes distributed aggravation into a monomer, as a result expands the variation in the electrification property of a toner particle, and the variation of image concentration.

[0009] Furthermore, a suspension stabilizer may exist in a particle front face, and removal may become difficult, consequently it may have a bad influence on a fluidity or an electrification property. Of course, although it is possible to also make a suspension stabilizer wash depending on the case, existence of the trouble of becoming high in cost cannot be denied.

[0010] Independently, the approach by the emulsion-polymerization method is proposed by a U.S. Pat. No. 3,391,082 specification and JP,61-167955,A, JP,61-167956,A, and JP,61-167957,A.

[0011] It is difficult for an emulsion-polymerization method to also have a problem in mixed distribution with a coloring agent, an additive, and a monomer, and to make homogeneity connote it in a particle. [ as well as a suspension-polymerization method ] Furthermore, in order to use a distributed stabilizer so much, an electrical property and the effect on a fluidity are large, and cost also starts washing.

[0012] Moreover, since the path of the particle to generate is small, concomitant use with a coagulant is required and a problem remains also in respect of control of particle diameter. The approach by the nonaqueous distribution polymerization method is proposed by JP,61-249816,A or JP,63-100466,A.

[0013] Although this nonaqueous polymerization method is an approach of making this organic solvent remove after adding and carrying out the polymerization of a coloring agent, a distributed stabilizer, and the monomer to the organic solvent which has larger SP value than the soluble parameter (SP value) of the resin to generate, essentially, it is difficult the method like a suspension-polymerization method to make homogeneity contain a coloring agent and an additive in a particle.

[0014] Moreover, constraint is received in the presentation of resin, the class of solvent, and the class of a coloring agent, additive, etc., and control of a polymerization becomes complicated. Furthermore, in washing in order to use a distributed stabilizer, it also has too the trouble that cost becomes high.

[0015] Although the amelioration means by various polymerization methods is also \*\*\*\*(ed) as the so-called amelioration of the grinding method, including a coloring agent, an additive, etc. in homogeneity in a particle has reached to an extreme of difficulty from the place which carries out mixed distribution of a monomer, a coloring agent, the additive, etc., and all performs a polymerization.

[0016] Moreover, addition of a distributed stabilizer is indispensable and the effect which it has on the electrical property and fluidity by the addition is unescapable surely. And the present condition is that a manufacture process becomes complicated, moreover produce the fault resulting from a manufacture process also by the polymerization method, and the toner which should be satisfied is not fully obtained conventionally as great cost will start, if it is going to wash this distributed stabilizer.

[0017]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Thus, as long as the conventional technique was followed, the actual condition was that fundamental properties, such as the electrification property that it was released from the complicatedness of a manufacture process and the coloring agent was distributed by homogeneity in the particle, a fluidity, and fixable, can never obtain the satisfied toner entirely.

[0018] However, this invention persons have already proposed a different completely new capsulation means from the grinding method and a polymerization method which were mentioned above on the Japanese-Patent-Application-No. No. 260025 [ two to ] specifications.

[0019] In case this manufactures the minute capsule which makes resin come to include a hydrophobic liquid and/or the hydrophobic individual matter, under an operation of a water medium Mean particle diameter makes a minute capsule form in a level 0.1 micrometers or less using the so-called self-dispersibility resin which has the dispersion power which carries out self-distribution. By it It is the approach of performing substantially atomization into a water medium, and formation-ization of a capsule wall to coincidence, and in not using a distributed stabilizer and moreover manufacturing this capsule mold toner as a means of capsulation, it has the advantage in which the need does not carry out special equipment.

[0020] In such invention proposed previously, the application of such a new capsule mold toner was not described about a presentation or the manufacture approach of concrete resin at all.

[0021] Therefore, even if the place made into the purpose of this invention does not solve the trouble in the \*\*\*\* grinding method and polymerization method which were mentioned above by using a means which was proposed previously and it does not use a distributed stabilizer especially, it is to say that the approach of preparing the capsule mold toner which connoted the coloring agent to homogeneity in the particle according to a very simple process is offered.

[0022] Therefore, the technical problem which this invention tends to solve is also offering the approach of

offering and combining the capsule mold toner which connoted the coloring agent to homogeneity in the particle according to a very simple process, without using a distributed stabilizer, and preparing the capsule mold toner. [0023]

[Means for Solving the Problem] Then, by this invention persons' doubling collimation with \*\*\*\* Object of the Invention mentioned above, and using special resin called anion mold self-water-dispersion resin, as a result of repeating examination wholeheartedly Even if it did not use a distributed stabilizer, it reaches for finding out that the capsule mold toner which connoted the coloring agent to homogeneity in the particle can be prepared according to a very simple process, and came to complete this invention here.

[0024] This invention is what first offers the capsule mold toner with which the endocyst of the coloring agent was carried out to anion mold self-water-dispersion resin. Namely, fundamentally The first process which makes the mixed constituent containing both such components distribute, and by carrying out phase inversion emulsification of said distributed constituent The manufacture approach of the capsule mold toner which consists of the second process which makes the particle encapsulated in the water medium generate, and the third process which separates the capsule particle generated in said water medium out of a water medium, and is made to dry is also offered.

[0025] Below, this invention is explained at a detail. First, the anion mold self-moisture acidic resin used in this invention is explained.

[0026] The acid radical used as a hydrophilic group is introduced into resin through the chemical bond, it is that this acid radical is neutralized by an organic base or the inorganic base, and serves as an anion in a water medium, and presents a hydrophilic property.

[0027] If it limits for illustrating only a typical thing especially as this acid radical, they will be a carboxyl group, a phosphate group, a sulfonic group, or a sulfuric-acid radical. After adding a base to the organic continuous phase (O phase) which dissolved the resin which has this acid radical in the organic solvent and neutralizing, by throwing in a water medium (W phase), conversion (the so-called phase inversion emulsification) of resin to O/W from W/O is performed, it discontinuous-phase-izes, and distributed stabilization of the resin is carried out into a water medium at the shape of a particle.

[0028] The resin which has such a property is the so-called anion mold self-water-dispersion resin.

[0029] In this invention, the anion mold self-water-dispersion resin concerned will form a capsule particle. What is made to copolymerize the polymerization nature monomers which have an acid radical, and polymerization nature monomers other than these acid radical content polymerization nature monomers under existence of a polymerization initiator as the resin concerned used by this invention, and is obtained is mentioned.

[0030] If it limits for illustrating only a typical thing especially as such acid radical content polymerization nature monomers, they will be an acrylic acid, a methacrylic acid, a crotonic acid, an itaconic acid, a maleic acid, a fumaric acid, itaconic-acid monobutyl, maleic-acid monobutyl, acid phosphoxyethyl methacrylate, acid phosphoxy propyl methacrylate, 3-chloro-2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid, or 2-sulfoethyl methacrylate.

[0031] if it limits for illustrating only a typical thing especially as polymerization nature monomers other than acid radical content polymerization nature monomers -- various kinds of styrene system monomer (aromatic series vinyl monomer); like styrene, vinyltoluene, 2-methyl styrene, t-butyl styrene, or KURORU styrene

[0032] Various kinds of acrylic ester like a methyl acrylate, an ethyl acrylate, acrylic-acid isopropyl, acrylic-acid n-butyl, isobutyl acrylate, acrylic-acid n-amyl, acrylic-acid isoamyl, acrylic-acid n-hexyl, 2-ethylhexyl acrylate, acrylic-acid n-octyl, acrylic-acid DESHIRU, or acrylic-acid dodecyl;

[0033] Various kinds of methacrylic ester like a methyl methacrylate, methacrylic-acid propyl, n-butyl methacrylate, methacrylic-acid isobutyl, methacrylic-acid n-amyl, methacrylic-acid n-hexyl, 2-ethylhexyl methacrylate, n-octyl methacrylate, methacrylic-acid DESHIRU, or methacrylic-acid dodecyl; various kinds of hydroxyl (hydroxyl group) content monomers like acrylic-acid hydroxyethyl or methacrylic-acid hydroxypropyl;

[0034] Or they are various kinds of N-permutation (meta) acrylic monomers like N-methylol (meta) acrylamide or N-butoxy methyl (meta) acrylamide.

[0035] The copolymer obtained in this way may be a copolymer with polymerization nature monomers and polymerization nature partial saturation radical content oligomer depending on the case. Furthermore, what has an acid radical may be used into this polymerization nature partial saturation radical content oligomer.

[0036] As the above-mentioned polymerization nature partial saturation radical content oligomer, vinyl denaturation polyester, vinyl denaturation urethane, or a vinyl denaturation epoxy compound is especially typical.

[0037] Specifically, a polymerization nature unsaturated bond (vinyl group) is introduced by the polycondensation of various kinds of compounds or addition like a maleic anhydride, a fumaric acid, tetrahydro phthalic anhydride

and a methylene tetrahydro maleic anhydride, alpha-terpinene maleic-anhydride addition product, the monoallyl ether of triol, pen TAERI slit diaryl ether, or allyl glycidyl ether.

[0038] Furthermore, in order to make an acid radical introduce into polyester, what what has a carboxyl group at the end is obtained by it that what is necessary is just because the dibasic acid like a phthalic acid is used superfluously, or has an acid radical in a principal chain by use of trimellitic anhydride is obtained.

[0039] Moreover, as the above-mentioned vinyl denaturation urethane, it is obtained by the addition polymerization of the various kinds of polyols and diisocyanate including glycerol monoallyl ether or 1, and 2-association like butadiene polyol etc., for example.

[0040] Or vinyl association is introduced into an end by the addition reaction of the urethane and the hydroxyl-group content polymerization nature monomers which have an isocyanate radical etc. Moreover, an acid component can be made to introduce into polyurethane also by adding dimethylol propionic acid etc. as a polyol component.

[0041] as the mono-methacrylate of a polyethylene glycol -- the average molecular weight of for example, a polyoxyethylene chain -- 1,000-4,000 -- a thing within the limits is mentioned.

[0042] Moreover, for example, an acid component can be made to introduce also by this as a vinyl denaturation epoxy compound that what is necessary is just to make an end epoxy group and the carboxyl group of an acrylic acid or a methacrylic acid react.

[0043] Furthermore, the oligomer of the polymerization nature monomers which have the polymerization nature vinyl group which made the glycidyl group content polymerization nature monomer add to a carboxyl group content vinyl copolymer is obtained.

[0044] The polymerization nature monomers used here are chosen from what was shown above.

[0045] In addition, it is marketed as a macro monomer, for example, the oligomer of end vinyl denaturation made from Toagosei Chemical industry can also be used. Needless to say, if it is the oligomer which has a polymerization nature vinyl group, it will not be limited to the class or approach which were mentioned above.

[0046] The polymerization in this case is usually performed using a polymerization initiator. As this polymerization initiator, of course, although the usual thing can be used, if it limits for illustrating only what [ those ] are especially typical also by striking, they will be various kinds of azo compounds [ like / various kinds of peroxides; like a benzoyl peroxide G t-butyl peroxide, cumene hydroperoxide, t-butyl peroxide, or 2-ethylhexanoate, azobisisobutyronitril, or azobisiso valeronitrile ] etc.

[0047] Moreover, if it limits for illustrating only an especially typical thing as a reaction solvent Various kinds of aromatic hydrocarbon [ like / toluene, a xylene, or benzene ]; A methanol, Various kinds of alcohols [ like / ethanol, propanol, or a butanol ]; like cellosolve or carbitol Various kinds of ether alcohol; like an acetone, a methyl ethyl ketone, or methyl isobutyl ketone Various kinds of ketones; they are the so-called inactive solvents, such as various kinds of ether ester like various kinds of ester; like ethyl acetate or butyl acetate, or butyl-cellosolve acetate.

[0048] Preferably, in the third process of \*\*\*\* mentioned later, use of the so-called low boiler of the acetone by which desolventization may be carried out easily, a methyl ethyl ketone, or ethyl acetate is appropriate.

[0049] Although polymerization conditions are the temperature requirements which become 50-150 degrees C and are usually performed under nitrogen-gas-atmosphere mind, of course, they are not limited only to this. And as an amount of the acid radical in the copolymer obtained, within the limits which 20-500mg equivalent / 100g of resin solid content become is suitable.

[0050] Since the hydrophilic property of the resin obtained is surely inadequate even if it neutralizes more than 100 mol % by the base when 20mg equivalent / resin solid content has less amount of the acid radical used than 100g, phase inversion emulsification cannot be carried out, therefore a capsule particle cannot be formed.

[0051] It is not desirable in [ since the hydrophilic property of resin is high when there is more 500mg equivalent / resin solid content than 100g ] the place where particle formation in a water medium becomes unstable to this case on the other hand, either.

[0052] In this way, if the amount of an acid radical is within the limits which 20-500mg equivalent / 100g of resin solid content become, by neutralizing some or all of an acid radical by the base, phase inversion emulsification can be carried out and a stable capsule particle can be formed.

[0053] moreover, the thing which has the molecular weight of the level which becomes enough as a capsule wall since the copolymer containing an acid radical serves as a capsule particle -- usually -- 3,000-100,000 -- within the limits -- desirable -- 5,000-50,000 -- it has number average molecular weight within the limits.

[0054] Preferably [ when molecular weight is smaller than 3,000 / since the property as a capsule wall cannot fully be demonstrated ] on the other hand, in being larger than 100,000 If viscosity becomes high too much, it

becomes inadequate distributing [ of the coloring agent in the first process mentioned later ] and it pulls The place which the degree (how to go up viscosity) of thickening at the time of the phase inversion emulsification in the second process becomes large, consequently will affect control of particle size, distribution (particle size distribution) of particle size, etc. to neither of the cases is desirable.

[0055] Moreover, in order to prevent the welding at the time of desiccation, or the blocking under hot environments, use of resin with a high glass transition temperature is desirable. Within the limits which 30-80 degrees C of use of resin with a low glass transition temperature of a capsule wall become from a desirable place as a glass transition temperature of the anion self-water-dispersion resin concerned in respect of heat fixable on the other hand is suitable.

[0056] Various kinds of epoxy compounds which are urethane resin, for example, urethane resin dispersion as shown in JP,1-287183,B, as the anion self-water-dispersion resin concerned used by this invention other than the above resin, or are described by an epoxy resin, for example, JP,53-1228,A, No. 3481 [ 55 to ], or 55 No. - 9433 official report are mentioned.

[0057] of course -- if it is anion mold self-water-dispersion resin -- mentioning above -- supra -- it is not limited to a thing the bottom. as the preparation approach of the capsule mold toner of this invention, it mentions above in the first process first -- having -- supra \*\*\*\*\* -- anion mold self-water-dispersion resin [ like ] is used.

[0058] Although this first process cheats out of a coloring agent to the anion mold self-water-dispersion resin used as an encapsulant, as that decentralization means, the means of well-known common use of a roll mill, a sand mill, etc. is suitable for it, and it should just carry out detailed decentralization with the means of such everything.

[0059] In here, as a coloring agent used by this invention, although a color, a pigment, etc. which have been used as a toner ingredient are used, until now If it limits for illustrating only a typical thing especially also among them, zinc yellow, Synthetic Ochre, a HANZA yellow, a JISUAZO yellow, a quinoline yellow, A permanent yellow, Permanent Red, a red oxide, Lithol Red, Although it is various kinds of pigments or oil solubility colors like pyrazolone red, Lake Red C, Lake Red D, brilliant carmine 6B, brilliant carmine 3B, Berlin blue, a copper phthalocyanine blue, a non-metal phthalocyanine, titanium oxide, or carbon black etc. however -- the toner of a black system -- magnetic powder -- with, it can consider as instead of [ of the coloring agent concerned ].

[0060] If it limits for illustrating only a typical thing especially as this magnetic powder, they will be various kinds of metaled alloys or compounds (compound of simple substance itself) like zinc [ like / various kinds of ferrites, magnetite, or hematite ], cobalt, nickel, or manganese etc.

[0061] such magnetic powder -- the shape of the shape of the shape (cube) of a globular shape and cubic, and a regular octahedron, and a needle etc. -- you may be -- as particle size -- 0.1-0.5 micrometers -- mean particle diameter within the limits -- suitable -- of course -- a resin solution -- fitness -- what performed surface treatment may be used so that it may have dispersion power.

[0062] Although a polymerization is performed in the conventional polymerization method after cheating out of a coloring agent distribution (differential powder) minutely in a monomer, like a monomer, it can come that stability carries out differential powder of the coloring agent to the thing of hypoviscosity, and it is difficult again.

[0063] It is also difficult to prevent condensation of the coloring agent in the middle of performing the polymerization in addition to it. So, as long as it is based on a polymerization method, it can be said to be very difficult to make distribution of the coloring agent in a particle into homogeneity even if it uses a distributed stabilizer.

[0064] It is possible for the differential powder of the coloring agent to be easily carried out into resin on the other hand using the conventional distributed technique according to this invention also in an amount which it says with carbon is 30 % of the weight, for example, even if it makes it the content of a coloring agent from the first.

[0065] Furthermore, since the second process can attain particle-izing and capsulation in an instant, with this condition maintained, distribution of the coloring agent in a particle has the description of being accomplished by homogeneity.

[0066] That is, the second process is the phase of performing phase inversion emulsification into a water medium, after neutralizing primarily the anion mold self-moisture acidic resin which carries out mixed distribution of the coloring agent by the base.

[0067] After being neutralized by the base, by adding a water medium and going, conversion of the resin phase from W/O to O/W is performed in an instant, and the particle which contained the coloring agent in the water medium generates the self-water-dispersion resin which carried out distributed mixing of the coloring agent.

[0068] In this case, resin is adsorbed and a coloring agent is incorporated inside a particle. It is used in order to carry out localization of the hydrophilic part to a particle front face and to maintain a stable configuration in a water medium including the acid radical neutralized by the base.

[0069] by the way, the conventional polymerization method -- if -- with formation-ization of a rough capsule unit particle, i.e., the particle of a unit which can serve as a capsule although it still becomes a capsule and is not, (the base for wallplates -- a raw material being contained) first. Then, it consists of two processes with formation-izing of a capsule wall, and, moreover, performed as a separate process of the form where each process became independent.

[0070] On the other hand, in this invention, both the above-mentioned processes are distinguished, without being distinguished, it is using phase inversion emulsification of self-moisture acidic resin, and the description is in the point of completely going on being simultaneous and completely in an instant.

[0071] Therefore, the condition of having carried out differential powder to resin will be maintained, the distributed condition of a coloring agent cannot be overemphasized, and this coloring agent will be distributed to homogeneity in a particle. And since a desiccation particle front face is completely covered by resin, it serves as a place where the variation in the electrification property resulting from a coloring agent is also solved.

[0072] Subsequently, in addition to formation of a capsule, control of the particle size used as another important factor is included in the second process in this invention. It is controlled in the amount of the base which neutralizes fundamentally the acid radical contained in anion mold self-moisture acidic resin.

[0073] the amount of neutralization (amount of the base which neutralization takes) according [ on the approach of this invention, and ] to a base suitably -- 10-100 mol% of an acid radical -- the thing of the particle size from submicron (less than 1 micron) one to 30 micrometers can be obtained to arbitration by making it change by within the limits.

[0074] The ease of control of this particle size also becomes one description of this invention. As a toner for high resolving, \*\* and correspondence are possible also for the needs as which 5-micrometer particle level is being required.

[0075] And the capsule mold toner particle which succeeds in normal distribution is obtained substantially, without particle-izing and capsulation in a water medium providing any special means, if various kinds of solvents and solutes have applied the share of extent mixed by homogeneity, since the self-dispersion power of resin called phase inversion emulsification is used.

[0076] Here, if the share to phase inversion is too weak, the inclination for particle size distribution to spread will surely be seen. Moreover, if a share is too too strong, the generated toner particle will be destroyed, and an aggregate and a very detailed particle will arise, as a result distribution will spread.

[0077] In this invention, if it carries out from the field that a capsule wall is formed in an instant, it can be considered that they are near and the thing of the form where near, therefore this invention united these both-hands methods with physicochemical technique when carrying out from the field of phase conversion on the other hand at more mechanical technique.

[0078] From the place which is what makes normal distribution and is obtained, though the capsule mold toner of this invention classifies particle size distribution further in order to arrange, it should just carry out a classification only within a part.

[0079] It is going by the form returned to the first process in addition, and the toner classified in this way is remelted to a solvent, and is easy to reuse. The third process obtains a powder-like dry capsule particle except for an organic solvent or a water medium.

[0080] the capsule mold toner particle obtained at the second process -- water -- and -- an organic solvent -- since it is distributing in a medium, vacuum distillation removes an organic solvent first. This organic solvent has the desirable thing of a low-boiling point from the place distilled off easily.

[0081] Subsequently, by suction filtration, after obtaining the wet cake of a toner particle, it can dry with a jet mill etc., or a powder-like capsule mold toner particle can be obtained by the approach of well-known common use of a spray dryer etc.

[0082] The inclination which the capsule mold toner particle obtained by this invention is a desiccation process, and condenses and welds it by the interaction between particles depending on the case from the place where the acid radical with which the acid radical was neutralized by the base above all has covered the front face is seen.

[0083] After such a problem completes capsulation at the second process, you make it reverse-neutralize and it is \*\*\*\*(ed) by an inorganic acid or the organic acid by returning to an acid. Namely, by back-ization to the acid by such reverse neutralization, the stability in the inside of a water medium is made to lose, and it closes, and



make separation with a water medium easy, moreover the interaction between particles is made to lose by it, and it closes, and protects the welding of a under [ desiccation ].

[0084] In this case, as for the particle dried by the technique of well-known common use of filtration or the spray-drying method, condensation or welding are not accepted at all. Moreover, a place to a problem excellent in the stability with the passage of time under high-humidity/temperature cannot be found about an electrification property, either.

[0085] To the offset phenomenon of a toner, this is improvable if needed by blending various kinds of waxes like polyethylene wax, a polypropylene wax, carnauba wax, or a silicon system compound.

[0086] In this invention, it is the first process of carrying out mixed distribution of resin and the coloring agent, and it is possible by adding such waxes and carrying out mixed distribution into resin like a coloring agent for you to make it homogeneity distributed and mixed in a particle.

[0087] Within the limits which becomes 0.1 to 5% of the weight to the resin solid content containing a coloring agent as loadings of such an additive is suitable. In this invention, it is also possible to blend a charge control agent.

[0088] As the addition approach, like the above-mentioned waxes, in the first process, it can be added in the phase which carries out mixed distribution of a coloring agent and the resin, and can be incorporated into a particle. That is, this charge control agent is incorporated to the strong particle front face of a hydrophilic property, and gives a desired electric charge property (electrification property).

[0089] Within the limits which becomes 0.1 to 5% of the weight to the resin solid content containing a coloring agent as loadings of a charge control agent is suitable.

[0090]

[Example] Next, the example of reference and an example explain this invention much more concretely. Unless the section and % have a notice especially in below, they shall be weight criteria altogether.

[0091] Example of reference 1 (example of preparation of anion mold self-water-dispersion resin)

The 200 sections of a methyl ethyl ketone were put into the reactor, were heated, and it was made 80 degrees C. Subsequently, the mixture of a rate as shown below was dropped for about 2 hours. In the meantime, the reaction was performed in the nitrogen air current.

[0092]

Methacrylic acid Section [ 22.5 / ] Styrene "Par Butyl O" [Fault 3 Section Oxidation \*\*\*\*\* by Nippon Oil & Fats Co., Ltd.] <BR> 227 Section 2-ethylhexyl Acrylate 33 Section Methyl Methacrylate 37.5 Sections Methyl ethyl ketone 12 The 0.25 sections of "par butyl O" are added over the after 2 hours, subsequently to 80 degrees C, it held for 24 hours and the reaction was made to add the 0.25 sections of "par butyl O" to reaction mixture, and to continue further 1 hour after the dropping termination of mixture which carried out the section above.

[0093] The solution of the copolymer with which the heating residue becomes 53.8% was obtained after reaction termination.

Example of reference 2 (same as the above)

It reacted by dropping the mixture of a rate as shown below like the example 1 of reference.

[0094]

Methacrylic acid 45 Section "Par Butyl O" [Fault 3 Section Oxidation \*\*\*\*\* by Nippon Oil & Fats Co., Ltd.] <BR> Styrene 207 Section 2-ethylhexyl Acrylate 33 Section Methyl Methacrylate 15 Section Methyl ethyl ketone 12 The solution of the copolymer with which the heating residue becomes 54% was obtained after section reaction termination.

[0095] Example of reference 3 (same as the above)

a reaction container -- "-- putting in and stirring the 30 sections of BUREMMA ME-4000" [the monomer by Nippon Oil & Fats Co., Ltd.], and the 150 sections of n-butanol, it heated to 40 degrees C and the individual was made to dissolve completely

[0096] Polymerization nature monomers mixture was adjusted as follows, and was changed.

Methacrylic acid 18 Section "Par Butyl O" [Fault 3 Section Oxidation \*\*\*\*\* by Nippon Oil & Fats Co., Ltd.] <BR> Styrene 90 Section 2-ethylhexyl Acrylate 33 Section Methyl Methacrylate 129 Section n-butanol 12 It is "BUREMMA in a reaction container in 15% of the mixed solution of \*\*\*\*. After in addition to a ME-4000"-n-butanol solution mixing to homogeneity and carrying out a temperature up to 90 degrees C, the remaining mixture was dropped for about 2 hours.

[0097] After that, kept at 90 degrees C, the reaction between 5 hours was made to continue, and anion mold self-moisture acidic resin was obtained.

Example The example of one is an example of preparation of an amine salt type carbon toner.

[0098] Having added the 12.8 sections of dimethylamino ethanol and stirring in 2,500RPM using TK homomixer, water was dropped at the thing which made the 200 sections of anion mold self-water-dispersion resin and the 11.9 sections of "MA-100 [the carbon black made from Mitsubishi Kasei Industry]" which were obtained in the example 1 of reference mix for 1 hour by "Eiger motor mill M-250 VSE-EXJ [the Eiger product]", and phase inversion emulsification was performed to it.

[0099] Vacuum distillation removed the organic solvent and the moisture acid liquid of an amine salt type carbon toner was obtained. Subsequently, this was made to dry with a spray dryer and the toner powder made into the purpose was obtained.

[0100] the description of the carbon toner obtained by this example -- a value is shown in the 1st table. Moreover, the place which copied the chart for a test using this toner, and the reproducible image were obtained, and it was checked that it is what can be equal to actual use.

[0101] Example The example of two is an example of preparation of a carboxylic-acid mold carbon toner. The 0.01-N hydrochloric-acid water solution was slowly added until pH of the moisture acid liquid of the amine salt type carbon toner obtained in the example 1 was set to 6.

[0102] You made it dry by the spray dryer method, and the powder of the carboxylic-acid mold carbon toner made into the purpose was obtained. the description of the carbon toner obtained by this example -- a value is shown in the 1st table.

[0103] Moreover, the place which copied the chart for a test using this toner, and the reproducible image were obtained, and it was checked that it is what can be equal to actual use.

Example The example of three is also an example of preparation of a carboxylic-acid mold carbon toner.

[0104] Having added the five sections of dimethylamino ethanol and stirring in 350RPM using a three one motor, water was dropped at the thing which made the 200 sections of the anion mold self-water-dispersion resin obtained in the example 2 of reference, the 65 sections of a methyl ethyl ketone, and the 5.6 sections of "MA-100" mix for 1 hour by "Eiger M-250 VSE-EXJ", and phase inversion emulsification was performed to it.

[0105] The 0.01-N hydrochloric-acid water solution was slowly added until vacuum distillation removed the organic solvent and acidity or alkalinity was set to pH6. Subsequently, the toner powder which is made to dry table-top-type spray dryer SD-1 mold by spray dryer [Tokyo Rika Co., Ltd. by use], and targets this was obtained.

[0106] the description of the carbon toner obtained by this example -- a value is shown in the 1st table. Moreover, the place which copied the chart for a test using this toner, and the reproducible image were obtained, and it was checked that it is what can be equal to actual use.

[0107] Example The example of four is also an example of preparation of a carboxylic-acid mold carbon toner. Having added the 3.4 sections of dimethylamino ethanol and stirring in 250RPM using TK homomixer, water was dropped at the thing which made the 200 sections of the anion mold self-water-dispersion resin obtained in the example 3 of reference, the 65 sections of a methyl ethyl ketone, and the 11.9 sections of "MA-100" mix for 1 hour by "Eiger M-250 VSE-EXJ", and phase inversion emulsification was performed to it.

[0108] The 0.01-N hydrochloric-acid water solution was slowly added until vacuum distillation removed the organic solvent and acidity or alkalinity was set to pH6. Subsequently, this was made to dry with a spray dryer and the toner powder made into the purpose was obtained.

[0109] The average grain of a toner measured by the coal tar Marti sizer is 10.8 micrometers, and 5-micrometer or more toner 20 micrometers or less was obtained with the yield which becomes 85.8%.

[0110] Example The example of five is an example of preparation of a magnetic toner. the 200 sections of the anion mold self-water-dispersion resin obtained in the example 1 of reference, and the 65 sections of a methyl ethyl ketone -- and -- "the thing which made the 100 sections of MABIKO black BL-500" [the tri-iron tetraoxide powder by Titan Kogyo K.K.] mix for 2 hours by "Eiger M-250 VSE-EXJ" Having added the 13.5 sections of dimethylamino ethanol and stirring in 350RPM using a three one motor, water was dropped and phase inversion emulsification was performed.

[0111] The 0.01-N hydrochloric-acid water solution was slowly added until vacuum distillation removed the organic solvent and acidity or alkalinity was set to pH6. Subsequently, this was made to dry with a spray dryer and the toner powder made into the purpose was obtained.

[0112] The average grain of a toner measured by the coal tar Marti sizer is 10 micrometers, and 5-micrometer or more toner 20 micrometers or less was obtained with the yield which becomes 80%.

[0113]

[Table 1]

第 1 表			実施例 1	実施例 2	実施例 3
着 色 剤 含 有 量 (%)			1 0	1 0	5
粒 1) 度 分 布	平均粒径 (μm)		8. 4	8. 4	9. 3
	有効粒径内粒子量 (%)		8 7. 8	8 4. 0	8 6. 5
	分級後の平均粒子径		9. 4	9. 7	9. 3
帯 2) 3) 電 電 荷 量  (μc /g)	1 0℃, 3 0 %	A	- 1 8. 3	- 1 9. 1	- 3 4. 5
		B	- 1 8. 5	- 2 0. 0	- 3 3. 5
		C	- 1 8. 2	- 1 8. 2	- 3 1. 6
	2 5℃, 5 5 %	A	- 1 7. 4	- 1 9. 6	- 3 5. 2
		B	- 2 4. 5	- 2 3. 8	- 4 1. 5
		C	- 2 5. 5	- 2 5. 6	- 4 0. 5
	3 5℃, 8 5 %	A	- 2 6. 1	- 2 3. 3	- 3 9. 5
		B	- 2 6. 2	- 2 3. 5	- 4 3. 3
		C	- 3 1. 3	- 2 7. 3	- 4 3. 5

[0114] 1st table \*\*\*\*\* 1 It is the value measured by the coal tar Marti sizer.

\*\* 2 As a measuring method, the developer set to 1g of a toner from "TSV-200DC #906074 [the Powdertech carrier]" is made into a sample, and it is the low temperature which becomes \*\* 10 degrees C about this sample, respectively, And it is the conditions that it is damp 30%, the conditions of \*\* ordinary temperature (25 degrees C) and normal relative humidity (55%), and \*\* 35-degree-C the becoming elevated temperature, and was left for 16 hours under each environment of the conditions that it is highly humid 85%.

[0115] Subsequently, 1 time amount carried out the between charge up of this by 238RPM with the ball mill, and the amount of electrifications was measured. This result was made into "measured value A."

[0116] The amount of electrifications was measured also with the case where a sample same as the above is left by each environment further same as the above for 24 hours. This result was made into "measured value B."

[0117] After measurement of such measured value B, again, the charge up was performed for 10 minutes and, subsequently the amount of electrifications was measured. This result was made into "measured value C."

[0118] All of the unit of an electrification loading dose are a microcoulomb (μc)/g.

\*\* 3 On the occasion of measurement, the classification removed 5-micrometer or more particle 20 micrometers or less of each toner.

[0119]

[Effect of the Invention] According to this invention, the capsule mold toner particle which does not contain a distributed stabilizer and which the coloring agent distributed in the particle to homogeneity can be obtained in the easy process which is not in the former. Particle size is easily controlled in the amount of the base which neutralizes an acid radical substantially. Moreover, since particle size distribution use the physicochemical phenomenon of phase inversion emulsification of resin, what makes normal distribution is obtained.

[0120] Since various kinds of anion mold self-water-dispersion resin can be used for the resin which forms a

particle, desired properties, such as an electrification property, a fluidity, and fixable, are easy to be acquired. A coloring agent can also use the thing of arbitration. The capsule mold toner particle obtained by this invention does not have the effect on [ from the place where the particle front face is completely covered by resin ] the surface charge by the coloring agent, and it succeeds also in the correspondence to a color toner easily.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-66600

(43)公開日 平成5年(1993)3月19日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/08	3 1 1	7144-2H		
9/087		7144-2H	G 0 3 G 9/ 08	3 2 1
		7144-2H		3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数10(全 11 頁)

(21)出願番号 特願平3-224227

(22)出願日 平成3年(1991)9月4日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 田代 南征

千葉県袖ヶ浦市長浦駅前7-4-6

(72)発明者 高柳 均

千葉県佐倉市六崎田1550-2

(72)発明者 新堂 宏子

千葉県佐倉市六崎54 サザンホワイト102号

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 カプセル型トナーおよびその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【構成】着色剤がアニオン型自己水分散性樹脂に内包されたカプセル型トナーであって、一例として、アニオン型自己水分散性樹脂の100部と、着色剤の2~150部とからなる両成分を、混合分散する第一工程と、これを転相乳化することで、水媒体中にカプセル化された粒子を生成させる第二工程と、生成したカプセル粒子を、水媒体中から分離し乾燥する第三工程とから成る、カプセル型トナーの製造方法。

【効果】分散安定剤を含まない、着色剤が均一に粒子内に分散したカプセル型トナー粒子を、簡単なプロセスで得ることができる。粒径は酸基を中和する塩基の量で容易にコントロールされ、粒度分布も正規分布をなす。又、各種のアニオン型自己水分散性樹脂を用いることにより、所望の特性(帯電性、流動性、定着性など)が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】着色剤がアニオン型自己水分散性樹脂に内包された、カプセル型トナー。

【請求項2】アニオン型自己水分散性樹脂と、着色剤とを含有する混合組成物を、分散せしめる第一工程と、前記分散組成物を転相乳化することにより、水媒体中にカプセル化された粒子を生成せしめる第二工程と、前記水媒体中に生成したカプセル粒子を、水媒体中から分離し、乾燥せしめる第三工程とから成ることを特徴とする、カプセル型トナーの製造方法。

【請求項3】アニオン型自己水分散性樹脂と、着色剤とを含有する混合組成物を、分散せしめる第一工程と、前記分散組成物を転相乳化することにより、水媒体中にカプセル化された粒子を生成せしめる第二工程と、前記水媒体中に生成したカプセル粒子を、水媒体中から分離し、乾燥せしめる第三工程とから成り、しかも、該転相乳化後において、中和された酸基を逆中和せしめることを特徴とする、カプセル型トナーの製造方法。

【請求項4】前記したアニオン型自己水分散性樹脂が、酸基含有重合性単量体類、酸基含有重合性オリゴマー類、酸基を含有しない重合性単量体類、および酸基を含有しない重合性オリゴマー類よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を用いて得られる共重合体であって、かつ、樹脂固形分の100g当たり20～500mgの酸基を有するものである、請求項1に記載のカプセル型トナー。

【請求項5】前記したアニオン型自己水分散性樹脂が、酸基含有重合性単量体類、酸基含有重合性オリゴマー類、酸基を含有しない重合性単量体類、および酸基を含有しない重合性オリゴマー類よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を用いて得られる共重合体であって、かつ、樹脂固形分の100g当たり20～500mgの酸基を有するものである、請求項2または3に記載のカプセル型トナーの製造方法。

【請求項6】前記したアニオン型自己水分散性樹脂が、カルボキシル基、磷酸基、スルホン酸基および硫酸基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の酸基を有するものである、請求項1または4に記載のカプセル型トナー。

【請求項7】前記したアニオン型自己水分散性樹脂が、カルボキシル基、磷酸基、スルホン酸基および硫酸基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の酸基を有するものである、請求項2、3または5に記載のカプセル型トナーの製造方法。

【請求項8】前記した第一工程において、さらに、0.1～5重量部の帯電制御剤を添加せしめることから成る、請求項2または3に記載のカプセル型トナーの製造方法。

【請求項9】前記した第一工程において、さらに、0.1～5重量部の離型剤を添加せしめることから成る、請

求項2または3に記載のカプセル型トナーの製造方法。

【請求項10】前記した第一工程において、さらに、磁性粉を添加せしめることから成る、請求項2または3に記載のカプセル型トナーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規にして有用なるカプセル型トナーおよびその製造方法に関する。さらに詳細には、必須の成分として、それぞれ、アニオン型自己水分散性樹脂と着色剤とを用いることによって得られる、着色剤がアニオン型自己水分散性樹脂に内包されたカプセル型トナーに関し、ならびに、基本的には、こうした両成分を含有する混合組成物を、分散せしめる第一工程と、前記分散組成物を転相乳化することにより、水媒体中にカプセル化された粒子を生成せしめる第二工程と、前記水媒体中に生成したカプセル粒子を、水媒体中から分離し、乾燥せしめる第三工程とから成る、とりわけ、静電潜像の現像用として用いられるトナーの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】静電潜像を可視像とするための粉体トナーとしては、着色剤と離型剤および帯電制御剤などの添加剤類とを、トナー用樹脂に、熔融混合によって分散せしめ、冷却後に、これを機械的に粉碎し、しかるのち、分級せしめることにより得られるものが、一般的である。

【0003】しかしながら、このような方法で得られるトナーは、着色剤や離型剤の混合の不均一さから生ずる電気特性のバラツキとか、粒子形状が不定形であるための流動性の悪さ、就中、着色剤がカーボンのような導電性の場合のように、完全に樹脂で被覆し得ないための電気特性の不安定さとか、小粒径化を図る場合の収率の低さとか、さらには、着色剤添加量の限界の低さなどといった、好ましくない種々の問題を内包している。

【0004】また、トナーの調製にさいしても、上述のような方法に従った場合には、熔融混練、そして粉碎に要する電気エネルギーの消費は多大である。今後の高解像用トナーとしては、5ミクロン( $\mu\text{m}$ )なるレベルの小粒径化(現状は、10～15 $\mu\text{m}$ である。)ならびに着色剤の高濃度化が、とくに必要となつて来ているが、所詮、いわゆる粉碎法では対抗できないと言うのが、実状である。

【0005】上記した粉碎法以外の方法としても、各種の重合法による検討が為されて来ている。たとえば、特開昭57-53756号、特開昭59-161号および特開昭59-123851号公報には、懸濁重合法による方法が提案されている。

【0006】かかる懸濁重合法は、着色剤および添加剤などを単量体(モノマー)中に分散し、しかるのち、これを懸濁安定剤の存在下に、水性媒体中で、高せん断下

10

20

30

40

50

に重合せしめるというものであるが、これらの着色剤や添加剤などは、モノマーと必ずしも親和性を有するものではないし、しかも、モノマーのような低粘度のものに対して安定に混合分散せしめることも困難である。

【0007】そのために、時として、重合中に水相へ移行し、重合体粒子中に、着色剤や添加剤が存在しないという事態に陥ることすらあって、まさしく、意に添わないという欠点がある。

【0008】また、それとは逆に、重合中に着色剤が凝集し、着色剤のブロック物が生じて、不均一性が増長される羽目となることがある。とくに、カーボンの如き一次粒子の粒径の小さい着色剤は、かなり強固なる二次凝集体になっていることがあり、モノマー中への分散不良化を来し、ひいては、トナー粒子の帯電特性のバラツキや画像濃度のバラツキを拡大する処となって来る。

【0009】さらに、懸濁安定剤が粒子表面に存在して、除去が困難となり、その結果、流動性や帯電特性に悪影響を及ぼすこともある。勿論、場合によっては、懸濁安定剤を洗浄せしめることも可能ではあるけれども、コスト的に高くなるという問題点の存在は否めない。

【0010】別に、米国特許第3,391,082号明細書ならびに特開昭61-167955号、特開昭61-167956号および特開昭61-167957号公報には、乳化重合法による方法が提案されている。

【0011】乳化重合法も懸濁重合法と同様に、着色剤や添加剤とモノマーとの混合分散に問題があり、粒子内に均一に内包せしめることは困難である。さらに、分散安定剤を多量に使うために、電気特性や流動性への影響が大きいし、洗浄にもコストがかかる。

【0012】また、生成する粒子の径が小さいために、凝固剤との併用が必要であり、粒子径のコントロールの面でも問題が残る。特開昭61-249816号または特開昭63-100466号公報には、非水分散重合法による方法が提案されている。

【0013】かかる非水分散重合法は、生成する樹脂の溶解性パラメーター（SP値）よりも大きいSP値を有する有機溶剤に、着色剤、分散安定剤およびモノマーを添加して重合せしめたのちに、該有機溶剤を除去せしめるという方法ではあるが、本質的には、懸濁重合法と同様に、着色剤や添加剤を均一に粒子内に含有せしめることは困難である。

【0014】また、樹脂の組成、溶剤の種類、ならびに着色剤や添加剤などの種類に制約を受け、重合のコントロールが煩雑となる。さらに、分散安定剤を使用するために洗浄する場合には、やはり、コストが高くなるという問題点をも有している。

【0015】いわゆる粉碎法の改良として、種々の重合法による改良手段も提案されて来ているけれども、いずれも、モノマーと着色剤や添加剤などを混合分散して重合を行う処から、粒子内に均一に着色剤や添加剤な

どを含ませることは困難を極めている。

【0016】また、分散安定剤の添加は不可欠であり、その添加による電気特性や流動性に与える影響は、まさしく、不可避のものである。しかも、かかる分散安定剤を洗浄しようとする、多大なるコストがかかるというように、従来は、重合法によっても、製造プロセスが煩雑になり、しかも、製造プロセスに起因する欠点を生じ、十分に、満足すべきトナーは得られない、というのが現状である。

10 【0017】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来技術に従う限りは、どうしても、製造プロセスの煩雑さから解放されるし、着色剤が粒子内に均一に分散された、帯電特性、流動性ならびに定着性などの基本的特性が、悉く、満足されたトナーを得ることが出来ないというのが、実状であった。

【0018】しかるに、本発明者らは、上述したような粉碎法および重合法とは異なる、全く、斬新なるカプセル化手段を、すでに、特願平2-260025号明細書に提案している。

【0019】これは、疎水性の液体および／または個体物質を樹脂に包含させてなる微小カプセルを製造する際に、水媒体の作用下で、平均粒子径が0.1μm以下の水準に自己分散する分散能を有する、いわゆる自己分散性樹脂類を用いて微小カプセルを形成せしめ、それによって、水媒体中への微粒子化とカプセル壁の形成化とを、実質的に同時に行うという方法であり、カプセル化の手段として、分散安定剤を使用しないし、しかも、かかるカプセル型トナーを製造するに当たり、特別の装置を必要とはしないという長所を有している。

【0020】こうした、先に提案した発明においては、こうした斬新なるカプセル型トナーの用途に関し、何ら、具体的な樹脂の組成や製造方法に就いて、記述しては居なかった。

【0021】そのために、本発明の目的とする処は、先に提案したような手段を利用することによって、前述した如き粉碎法および重合法における問題点を解決するものであり、とくに、分散安定剤を使用しなくとも、着色剤を粒子内に均一に内包したカプセル型トナーを、極めて簡便なるプロセスによって、調製する方法を提供するというにある。

【0022】したがって、本発明が解決しようとする課題は、分散安定剤を使用せずに、極めて簡便なるプロセスによって、着色剤を粒子内に均一に内包したカプセル型トナーを提供し、併せて、そのカプセル型トナーを調製する方法をも提供することである。

【0023】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、上述した如き発明が解決しようとする課題に照準を合わせて、鋭意、検討を重ねた結果、アニオン型自己水分散

性樹脂という特別の樹脂を用いることにより、分散安定剤を使用しなくとも、着色剤を粒子内に均一に内包したカプセル型トナーを、極めて簡便なるプロセスによって調製し得ることを見出すに及んで、ここに、本発明を完成させるに至った。

【0024】すなわち、本発明はまず、着色剤がアニオン型自己水分散性樹脂に内包されたカプセル型トナーを提供するものであり、ならびに、基本的には、こうした両成分を含有する混合組成物を、分散せしめる第一工程と、前記分散組成物を転相乳化することにより、水媒体中にカプセル化された粒子を生成せしめる第二工程と、前記水媒体中に生成したカプセル粒子を、水媒体中から分離し、乾燥せしめる第三工程とから成る、カプセル型トナーの製造方法をも提供するものである。

【0025】以下に、本発明を詳細に説明する。まず、本発明において用いられるアニオン型自己水分散性樹脂について説明する。

【0026】親水基となる酸基は、化学結合を通して樹脂中に導入されており、この酸基が有機塩基もしくは無機塩基により中和されることで、水媒体中でアニオンとなり、親水性を呈する。

【0027】かかる酸基として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、カルボキシル基、燐酸基、スルホン酸基または硫酸基などである。かかる酸基を有する樹脂を有機溶剤に溶解した有機連続相（O相）に、塩基を加えて中和したのち、水媒体（W相）を投入することによって、W/OからO/Wへの、樹脂の変換（いわゆる転相乳化）が行われて不連続相化し、樹脂が、水媒体中に粒子状に分散安定化される。

【0028】こうした特性を有する樹脂が、いわゆるアニオン型自己水分散性樹脂である。

【0029】本発明においては、当該アニオン型自己水分散性樹脂がカプセル粒子を形成することになる。本発明で用いられる当該樹脂としては、酸基を有する重合性単量体類と、この酸基含有重合性単量体類以外の重合性単量体類とを、重合開始剤の存在下に、共重合せしめて得られるものなどが挙げられる。

【0030】こうした酸基含有重合性単量体類として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸モノブチル、マレイン酸モノブチル、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸または2-スルホエチルメタクリレートなどである。

【0031】酸基含有重合性単量体類以外の重合性単量体類として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、スチレン、ビニルトルエン、2-メチルスチレン、1-ブチルスチレンもしくはクロルスチレンの如き、各

種のスチレン系モノマー（芳香族ビニルモノマー）類；

【0032】アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸デシルもしくはアクリル酸ドデシルの如き、各種のアクリル酸エステル類；

【0033】メタクリル酸メチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸デシルもしくはメタクリル酸ドデシルの如き、各種のメタクリル酸エステル類；アクリル酸ヒドロキシエチルもしくはメタクリル酸ヒドロキシプロピルの如き、各種のヒドロキシル基（水酸基）含有モノマー類；

【0034】またはN-メチロール（メタ）アクリルアミドもしくはN-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミドの如き、各種のN-置換（メタ）アクリル系モノマー類などである。

【0035】かくして得られる共重合体は、場合によっては、重合性単量体類と重合性不飽和基含有オリゴマーとの共重合体であってもよい。さらに、かかる重合性不飽和基含有オリゴマー中に酸基を有するものを使用してもよい。

【0036】上記した重合性不飽和基含有オリゴマーとしては、ビニル変性ポリエステル、ビニル変性ウレタンまたはビニル変性エポキシ化合物などが特に代表的なものである。

【0037】具体的には、無水マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水マレイン酸、 $\alpha$ -テルピネン無水マレイン酸付加物、トリオールモノアリルエーテル、ペンタエリスリットジアリルエーテルもしくはアリルグリシジルエーテルの如き、各種の化合物の重縮合ないしは付加により重合性不飽和結合（ビニル基）が導入される。

【0038】さらに、ポリエステル中に酸基を導入せしめるには、たとえば、フタル酸の如き二塩基酸を過剰に用いることによればよく、それによって、末端にカルボキシル基を有するものが得られるし、あるいは、無水トリメリット酸の使用によって、主鎖中に酸基を有するものが得られる。

【0039】また、上記したビニル変性ウレタンとしては、たとえば、グリセリンモノアリルエーテルまたは1,2-結合を含むブタジエンポリオール（の如き、各種のポリオールとジイソシアネートとの付加重合などにより得られる。

【0040】あるいは、末端にイソシアネート基を有するウレタンと水酸基含有重合性単量体類との付加反応な



どによっても、ビニル結合が導入される。また、ジメチロールプロピオン酸などを、ポリオール成分として加えることによっても、ポリウレタン中に酸成分を導入せしめることができる。

【0041】ポリエチレングリコールのモノメタクリレートとしては、たとえば、ポリオキシエチレン鎖の平均分子量が1,000~4,000なる範囲内のものが挙げられる。

【0042】また、ビニル変性エポキシ化合物としては、たとえば、末端エポキシ基と、アクリル酸もしくはメタクリル酸のカルボキシル基とを反応せしめればよく、これによっても、酸成分を導入せしめることができる。

【0043】さらに、カルボキシル基含有ビニル共重合体に、グリシジル基含有重合性単量体を付加せしめた、重合性ビニル基を有する重合性単量体類のオリゴマーが得られる。

【0044】ここで用いられる重合性単量体類は、前掲したようなものの中から選ばれる。

【0045】そのほかに、マクロモノマーとして市販されている、たとえば、東亜合成化学工業(株)製の、末端ビニル変性のオリゴマーもまた、使用することができる。言うまでもなく、重合性ビニル基を有するオリゴマーであれば、上述した種類や方法に限定されるものではない。

【0046】この際の重合は、通常、重合開始剤を用いて行われる。かかる重合開始剤としては、勿論、通常のもので使用できるが、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するととめれば、過酸化ベンゾイル、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシドもしくは2-エチルヘキサノエートの如き、各種の過酸化物質；またはアゾビスイソブチロニトリルもしくはアゾビスイソバレロニトリルの如き、各種のアゾ化合物などである。

【0047】また、反応溶剤として特に代表的なもののみを例示するととめれば、トルエン、キシレンもしくはベンゼンの如き、各種の芳香族炭化水素；メタノール、エタノール、プロパノールもしくはブタノールの如き、各種のアルコール類；セロソルブもしくはカルピトールの如き、各種のエーテルアルコール類；アセトン、メチルエチルケトンもしくはメチルイソブチルケトンの如き、各種のケトン類；酢酸エチルもしくは酢酸ブチルの如き、各種のエステル類；またはブチルセロソルブアセテートの如き、各種のエーテルエステル類などの、いわゆる不活性溶剤である。

【0048】好ましくは、後述する如き第三工程において、容易に脱溶剤され得るアセトン、メチルエチルケトンまたは酢酸エチルなどの、いわゆる低沸点溶剤の使用が適切である。

【0049】重合条件は、通常、50~150℃なる温

度範囲で、窒素雰囲気下で行われるが、勿論、これのみに限定されるものではない。そして、得られる共重合体中の酸基の量としては、20~500mg当量/樹脂固形分の100gなる範囲内が適切である。

【0050】酸基の使用量が20mg当量/樹脂固形分の100gよりも少ない場合には、どうしても、100モル%以上を塩基で中和したとしても、得られる樹脂の親水性が不十分なために、転相乳化できなく、したがって、カプセル粒子を形成することが出来ない。

【0051】一方、500mg当量/樹脂固形分の100gよりも多い場合には、樹脂の親水性が高いために、水媒体中での粒子形成が不安定となる処から、この場合も好ましいものではない。

【0052】かくて、酸基の量が20~500mg当量/樹脂固形分の100gなる範囲内であれば、酸基の一部ないしは全部を、塩基で中和することによって、転相乳化せしめ、安定なるカプセル粒子を形成することが出来る。

【0053】また、酸基を含む共重合体は、カプセル粒子となることから、カプセル壁として充分なるレベルの分子量を有するもの、通常、3,000~100,000なる範囲内、好ましくは、5,000~50,000なる範囲内の数平均分子量を有するものである。

【0054】分子量が3,000より小さい場合には、カプセル壁としての特性を充分に発揮し得ないことがあるので好ましくないし、一方、100,000よりも大きい場合には、粘度が高くなり過ぎて、後述する第一工程における着色剤の分散が不十分となるし、ひいては、第二工程における転相乳化時の増粘の度合い(粘度の上がり方)が大きくなり、その結果、粒径のコントロールとか、粒径の分布(粒度分布)などに影響を与えることになる処から、いずれの場合も好ましくない。

【0055】また、乾燥時の融着、あるいは、高温環境下でのブロッキングなどを防止するために、ガラス転移温度の高い樹脂の使用が望ましい。一方、熱定着性の面では、カプセル壁のガラス転移温度の低い樹脂の使用が望ましい処から、当該アニオン自己水分散性樹脂のガラス転移温度としては、30~80℃なる範囲内が適切である。

【0056】以上のような樹脂のほかにも、本発明で用いられる当該アニオン自己水分散性樹脂としては、ウレタン樹脂、たとえば、特公平1-287183号公報に示されるようなウレタン樹脂デイスバージョンであるとか、エポキシ樹脂、たとえば、特開昭53-1228号、55-3481号または55-9433号公報に記述されるような各種のエポキシ化合物などが挙げられる。

【0057】勿論、アニオン型自己水分散性樹脂であれば、上述し、上掲したものに限定されない。本発明のカプセル型トナーの調製方法としては、まず、第一工程に

において、上述され、上掲されたようなアニオン型自己水分散性樹脂が用いられる。

【0058】この第一工程は、カプセル材となるアニオン型自己水分散性樹脂に着色剤をせしめるものであるが、その分散化手段としては、ロールミルやサンドミルなどの、公知慣用の手段が適切であり、こうした諸々の手段によって微細分散化せしめればよい。

【0059】ここにおいて、本発明で用いられる着色剤としては、これまでに、トナー材料として用いられて来たような、染料や顔料などが用いられるが、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、亜鉛黄、黄色酸化鉄、ハンザイエロー、ジスアゾイエロー、キノリンイエロー、パーマネントイエロー、パーマネントレッド、ベンガラ、リソールレッド、ピラゾロンレッド、レーキレッドC、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、ブリリアントカーミン3B、紺青、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニン、酸化チタンまたはカーボンブラックの如き、各種の顔料類ないしは油溶性の染料類などであるが、ただ、黒色系のトナーについては、磁性粉のみを以て当該着色剤の替わりとすることが出来る。

【0060】かかる磁性粉として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、各種のフェライト、マグネタイトもしくはヘマタイトの如き、亜鉛、コバルト、ニッケルまたはマンガンの如き、各種の金属の合金ないしは化合物（単体それ自体の化合物）などである。

【0061】これらの磁性粉は、球状、キュービック状（立方体）、正八面体状あるいは針状などであってよく、粒径としては、0.1～0.5 $\mu$ mなる範囲内の平均粒子径が適切であり、勿論、樹脂溶液への良好なる分散能を有するように、表面処理を施したものでよい。

【0062】従来の重合方法では、モノマー中に着色剤を微細に分散（微分散）せしめたのちに重合が行われるが、モノマーのように、低粘度のものに着色剤を安定に微分散せしめるのは、これまた、困難である。

【0063】それに加えて、重合を行っている途中での着色剤の凝集を防ぐこともまた、困難である。それゆえに、重合法による限りは、粒子内の着色剤の分散を均一にすることは、たとえ、分散安定剤を用いたとしても、極めて難しいと言える。

【0064】一方、本発明によれば、従来の分散技術を用いて、容易に、樹脂中に着色剤を微分散できることはもとより、着色剤の含有量にしても、たとえば、カーボンでは、30重量%というような量でも可能である。

【0065】さらに、この状態を維持したまま、第二工程により、粒子化とカプセル化とを、瞬時に達成できるように、粒子内の着色剤の分散は、均一に為されるという特徴を有するものである。

【0066】すなわち、第二工程とは、そもそも、着色剤を混合分散せしめたアニオン型自己水分散性樹脂を塩

基で中和したのちに、水媒体中への転相乳化を行う段階である。

【0067】着色剤を分散混合した自己水分散性樹脂は、塩基で中和されたのちに、水媒体を加えて行くことによって、W/OからO/Wへの樹脂相の変換が瞬時に行われ、水媒体中に着色剤を含有した粒子が生成する。

【0068】この場合に、着色剤は、樹脂に吸着されて粒子内部に取り込まれる。塩基で中和された酸基を含み親水部位は、粒子表面に局在し、水媒体中で安定な形状を保つために使用される。

【0069】ところで、従来の重合法では、まず、粗カプセル単位粒子の形成化、つまり、未だにカプセルとはなっていないが、カプセルとなり得るような単位の粒子（壁材用の素原料を含有する場合もある。）と、引き続いて、カプセル壁の形成化との二つの工程からなるものであり、しかも、それぞれの工程が独立した形の、別々の工程として実行されていた。

【0070】これに対し、本発明においては、上記した両工程が区別され、区別されることも無く、自己水分散性樹脂の転相乳化を利用することで、全く同時に、かつ、全く瞬時に進行するという点に特徴がある。

【0071】そのために、着色剤の分散状態は、樹脂に微分散した状態が保たれ、言うまでもなく、この着色剤は粒子中に均一に分散することになる。しかも、乾燥粒子表面は、完全に樹脂で覆われるために、着色剤に起因する帯電特性のバラツキも解決される処となる。

【0072】次いで、本発明における第二工程には、カプセルの形成に加え、もう一つの重要な因子となる粒径のコントロールが含まれる。基本的には、アニオン型自己水分散性樹脂中に含まれる酸基を中和する塩基の量でコントロールされる。

【0073】本発明の方法においては、適宜、塩基による中和量（中和に要する塩基の量）を、酸基の10～100モル%なる範囲内で変化させることによって、サブミクロン（1ミクロン未満）から30 $\mu$ mまでの粒径のものを、任意に、得ることが出来る。

【0074】この粒径のコントロールの容易さもまた、本発明の一つの特徴となるものである。高解像用トナーとして、5 $\mu$ m粒子レベルが要求されつつあるニーズにも、即、対応が可能である。

【0075】しかも、実質的に水媒体中の粒子化とカプセル化とは、転相乳化という樹脂の自己分散能を利用しているために、各種の溶剤と溶質とが均一に混合される程度のシェアをかけていれば、何らの特別な手段を講じることなく、正規分布を為すカプセル型トナー粒子が得られる。

【0076】ここで、転相までのシェアが弱すぎると、どうしても、粒度分布が広がるという傾向が見られる。また、シェアが過度に強すぎると、生成したトナー粒子が破壊され、凝集物や極めて微細なる粒子が生じ、ひい

ては、分布が広がる。

【0077】本発明においては、瞬時にカプセル壁が形成されるという面からすれば、より機械的な手法に近く、一方、相転換の面からすれば、物理化学的な手法に近く、したがって、本発明は、これらの両手法を融合した形のものであると見なすことが出来る。

【0078】本発明のカプセル型トナーは、正規分布をなして得られるものである処から、粒度分布を、さらに、揃えるために、分級するとしても、一部に限って、分級をすればよい。

【0079】かくして分級されたトナーは、第一工程に戻す形で加えて行くことで、溶媒に再溶解し、再利用も容易である。第三工程は、有機溶剤や水媒体を除き、粉末状のドライカプセル粒子を得るものである。

【0080】第二工程で得られたカプセル型トナー粒子は、水および有機溶剤なる媒体中に分散しているために、まず、減圧蒸留により、有機溶剤の除去を行う。かかる有機溶剤は、低沸点のものが容易に留去される処から好ましい。

【0081】次いで、吸引ろ過により、トナー粒子のウェットケーキを得たのち、ジェットミルなどで乾燥を行うか、あるいは、スプレードライヤーなどの公知慣用の方法により、粉末状のカプセル型トナー粒子を得ることが出来る。

【0082】本発明で得られるカプセル型トナー粒子は、酸基が、就中、塩基で中和された酸基が表面を覆っている処から、場合によっては、粒子間の相互作用により、乾燥工程で、凝集し融着する傾向が見られる。

【0083】このような問題は、第二工程でカプセル化を終了したのちに、無機酸ないしは有機酸によって逆中和せしめて、酸に戻すことで解結される。すなわち、こうした逆中和による酸へのバック化で、水媒体中での安定性を失わせしめ、それによって、水媒体との分離を容易にし、しかも、粒子間の相互作用を失わせしめ、それによって、乾燥中での融着を防ぐというものである。

【0084】この場合に、ろ過法またはスプレードライ法などの、公知慣用の技術によって乾燥された粒子は、凝集も融着も、全く、認められない。また、帯電特性に\*

メタクリル酸	22.5部
スチレン	227部
アクリル酸-2-エチルヘキシル	33部
メタクリル酸メチル	37.5部
「パーブチル O」〔日本油脂(株)製の過酸化勿触媒〕	3部

メチルエチルケトン 12部

上記した混合物の滴下終了の1時間後に、「パーブチル O」の0.25部を、反応液に加え、さらに、そのうち2時間にして、「パーブチル O」の0.25部を加え、次いで、24時間のあいだ80℃に保持して反応を続行せしめた。

\* ついても、高温高湿下での経時安定性に優れている処から、問題がない。

【0085】トナーのオフセット現象に対しては、必要に応じて、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、カルナバワックスまたはシリコン系化合物の如き、各種のワックス類を配合することによって、これを改善することが出来る。

【0086】本発明においては、樹脂と着色剤とを混合分散せしめるという第一工程で、こうしたワックス類を添加し、着色剤と同様に、樹脂中に混合分散せしめることによって、粒子内に均一に分散し混合せしめることが可能である。

【0087】こうした添加剤の配合量としては、着色剤を含む樹脂固形分に対して、0.1〜5重量%なる範囲内が適切である。本発明においては、電荷制御剤を配合することもまた、可能である。

【0088】添加方法としては、上記のワックス類と同様、第一工程において、着色剤と樹脂とを混合分散する段階で加えられ、粒子内へ取り込まれることが出来る。すなわち、該電荷制御剤は、親水性の強い粒子表面へ取り込まれ、所望の荷電特性(帯電特性)を与えるものである。

【0089】電荷制御剤の配合量としては、着色剤を含む樹脂固形分に対して、0.1〜5重量%なる範囲内が適切である。

【0090】

【実施例】次に、本発明を参考例および実施例により、一層、具体的に説明する。以下において、部および%は特に断りの無い限り、すべて重量基準であるものとする。

【0091】参考例 1 (アニオン型自己水分散性樹脂の調製例)

メチルエチルケトンの200部を反応器に入れ、加熱して80℃にした。次いで、以下に示されるような割合の混合物を、約2時間に亘って滴下した。その間、反応は窒素気流中で行った。

【0092】

【0093】反応終了後、加熱残分が53.8%なる共重合体の溶液が得られた。

参考例 2 (同上)

次に示すような割合の混合物を、参考例1と同様にし、滴下し、反応を行った。

【0094】

メタクリル酸	45	部
スチレン	207	部
アクリル酸-2-エチルヘキシル	33	部
メタクリル酸メチル	15	部
「パープチル O」〔日本油脂(株)製の過酸化勿触媒〕	3	部
メチルエチルケトン	12	部

反応終了後、加熱残分が54%なる共重合体の溶液が得られた。

【0095】参考例 3 (同上)

反応容器に、「ブレンマー ME-4000」〔日本油脂(株)製のモノマー〕の30部およびn-ブタノール\*

メタクリル酸	18	部
スチレン	90	部
アクリル酸-2-エチルヘキシル	33	部
メタクリル酸メチル	129	部
「パープチル O」〔日本油脂(株)製の過酸化勿触媒〕	3	部
n-ブタノール	12	部

この混合溶液の15%を、反応容器中の「ブレンマー ME-4000」-n-ブタノール溶液に加え、均一に混合し、90℃まで昇温したのち、残りの混合物を約2時間に亘って滴下した。

【0097】その後も、90℃に保って、5時間のあいだ反応を続行せしめて、アニオン型自己水分酸性樹脂を得た。

## 実施例 1

本例は、アミン塩型カーボントナーの調製例である。

【0098】参考例1で得られたアニオン型自己水分酸性樹脂の200部および「MA-100」〔三菱化成工業(株)製のカーボンブラック〕の11.9部を、「アイガーモーターミル M-250 VSE-EXJ」〔アイガー社製品〕にて、1時間のあいだ混合せしめたものに、ジメチルアミノエタノールの12.8部を加え、TKホモミキサーを用いて、2,500RPMにて攪拌しながら、水を滴下して転相乳化を行った。

【0099】減圧蒸留により有機溶剤を除去し、アミン塩型カーボントナーの水分酸液を得た。次いで、これをスプレードライヤーで乾燥せしめて、目的とするトナー粉末を得た。

【0100】本例により得られたカーボントナーの性状値を、第1表に示す。また、このトナーを用いてテスト用チャートの複写を行った処、再現性のある画像が得られ、実際の使用に耐え得るものであることが確認された。

## 【0101】実施例 2

本例は、カルボン酸型カーボントナーの調製例である。実施例1で得られた、アミン塩型カーボントナーの水分酸液のpHが6となるまで、0.01Nの塩酸水溶液を

\*の150部を入れ、攪拌しながら、40℃まで加熱し、10 個体を完全に溶解せしめた。

【0096】重合性単量体類混合物を、下記のように調整し、変更した。

ゆっくり加えた。

【0102】スプレードライヤー法により乾燥せしめて、目的とするカルボン酸型カーボントナーの粉末を得た。本例により得られたカーボントナーの性状値を、第1表に示す。

【0103】また、このトナーを用いてテスト用チャートの複写を行った処、再現性のある画像が得られ、実際の使用に耐え得るものであることが確認された。

## 実施例 3

本例もまた、カルボン酸型カーボントナーの調製例である。

【0104】参考例2で得られたアニオン型自己水分酸性樹脂の200部、メチルエチルケトンの65部および「MA-100」の5.6部を、「アイガーM-250 VSE-EXJ」にて、1時間のあいだ混合せしめたものに、ジメチルアミノエタノールの5部を加え、スリーワンモーターを用いて、350RPMにて攪拌しながら、水を滴下して転相乳化を行った。

【0105】減圧蒸留により有機溶剤を除去し、液性がpH6となるまで、0.01Nの塩酸水溶液をゆっくり加えた。次いで、これをスプレードライヤー〔東京理化学(株)製の卓上型スプレードライヤー SD-1型を使用〕で乾燥せしめて、目的とするトナー粉末を得た。

【0106】本例により得られたカーボントナーの性状値を、第1表に示す。また、このトナーを用いてテスト用チャートの複写を行った処、再現性のある画像が得られ、実際の使用に耐え得るものであることが確認された。

## 【0107】実施例 4

本例もまた、カルボン酸型カーボントナーの調製例であ

15

る。参考例3で得られたアニオン型自己水分散性樹脂の200部、メチルエチルケトンの65部および「MA-100」の11.9部を「アイガー M-250VSE-EXJ」にて1時間のあいだ混合せしめたものに、ジメチルアミノエタノールの3.4部を加え、TKホモミキサーを用いて、250RPMにて攪拌しながら、水を滴下して転相乳化を行った。

【0108】減圧蒸留により有機溶剤を除去し、液性がpH6となるまで、0.01Nの塩酸水溶液をゆっくり加えた。次いで、これをスプレードライヤーで乾燥せしめて、目的とするトナー粉末を得た。

【0109】コールタールマルチサイザーにより測定した、トナーの平均粒は10.8 $\mu$ mであって、5 $\mu$ m以上20 $\mu$ m以下のトナーは、85.8%なる収率で得られた。

【0110】実施例 5

本例は、磁性トナーの調製例である。参考例1で得られ\*

16

\*たアニオン型自己水分散性樹脂の200部、メチルエチルケトンの65部および「マビコブラック BL-500」〔チタン工業(株)製の四三酸化鉄粉末〕の100部を、「アイガー M-250 VSE-EXJ」にて、2時間のあいだ混合せしめたものに、ジメチルアミノエタノールの13.5部を加え、スリーワンモーターを用いて、350RPMにて攪拌しながら、水を滴下して転相乳化を行った。

【0111】減圧蒸留により有機溶剤を除去し、液性がpH6となるまで、0.01Nの塩酸水溶液をゆっくり加えた。次いで、これをスプレードライヤーで乾燥せしめて、目的とするトナー粉末を得た。

【0112】コールタールマルチサイザーにより測定した、トナーの平均粒は10 $\mu$ mであって、5 $\mu$ m以上20 $\mu$ m以下のトナーは、80%なる収率で得られた。

【0113】

【表1】

第 1 表			実施例1	実施例2	実施例3
着 色 剤 含 有 量 (%)			10	10	5
粒 1) 度 分 布	平均粒径 ( $\mu$ m)		8.4	8.4	9.3
	有効粒径内粒子量 (%)		87.8	84.0	86.5
	分級後の平均粒子径		9.4	9.7	9.3
帯 2) 3) 電 電 荷 量  ( $\mu$ c /g)	10℃, 30%	A	-18.3	-19.1	-34.5
		B	-18.5	-20.0	-33.5
		C	-18.2	-18.2	-31.6
	25℃, 55%	A	-17.4	-19.6	-35.2
		B	-24.5	-23.8	-41.5
		C	-25.5	-25.6	-40.5
	35℃, 85%	A	-26.1	-23.3	-39.5
		B	-26.2	-23.5	-43.3
		C	-31.3	-27.3	-43.5

【0114】第1表脚注

註1) コールタールマルチサイザーにより測定した値である。

註2) 測定方法としては、トナーの1gと、「TSV 50

-200DC #906074」〔パウダーテック(株)製のキャリアー〕とからなる現像剤を試料とし、この試料を、それぞれ、

① 10℃なる低温で、かつ、30%なる低湿の条件、

② 常温(25℃)・常湿(55%)の条件、および  
③ 35℃なる高温で、かつ、85%なる高湿の条件  
という各環境下に、16時間、放置した。

【0115】次いで、これをボールミルにより、238  
RPMで、1時間のあいだチャージ・アップして、帯電  
量を測定した。この結果を「測定値A」とした。

【0116】同上の試料を、さらに、同上の各環境に、  
24時間放置した場合についても、帯電量の測定を行っ  
た。この結果を「測定値B」とした。

【0117】こうした測定値Bの測定ののち、再び、チャ  
ージ・アップを10分間に亘って行い、次いで、帯電  
量の測定を行った。この結果を「測定値C」とした。

【0118】いずれも、帯電荷電量の単位は、マイクロ  
クーロン( $\mu\text{C}$ )/gである。

註3) 測定に際して、各トナーの5 $\mu\text{m}$ 以上20 $\mu\text{m}$   
以下の粒子は、分級により除去した。 \*

\*【0119】

【発明の効果】本発明によれば、分散安定剤を含まな  
い、着色剤が均一に粒子内に分散したカプセル型トナー  
粒子を、従来には無い簡単なプロセスで得ることができ  
る。粒径は実質的に酸基を中和する塩基の量で容易にコ  
ントロールされる。また、粒度分布は樹脂の転相乳化と  
いう物理化学的な現象を利用しているために、正規分布  
をなすものが得られる。

【0120】粒子を形成する樹脂は、各種のアニオン型  
自己水分散性樹脂を用いることができるので、帯電特  
性、流動性、定着性などの所望の特性が得られ易い。着  
色剤も任意のものが使用できる。本発明によって得られ  
るカプセル型トナー粒子は、粒子表面が樹脂で完全に覆  
われている処から、着色剤による表面電荷への影響が無  
く、カラートナーへの対応も容易に為されるものであ  
る。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成4年12月4日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 着色剤がアニオン型自己水分散性樹脂に  
内包された、カプセル型トナー。

【請求項2】 アニオン型自己水分散性樹脂と、着色剤  
とを含有する混合組成物を分散せしめる第一工程と、次  
いで、かくして得られる分散化混合組成物を転相乳化せ  
しめることにより、水媒体中にカプセル化された粒子を  
生成せしめる第二工程と、しかるのち、前記水媒体中に  
生成したカプセル粒子を水媒体から分離し、乾燥せしめ  
る第三工程とから成ることを特徴とする、カプセル型ト  
ナーの製造方法。

【請求項3】 アニオン型自己水分散性樹脂と、着色剤  
とを含有する混合組成物を分散せしめる第一工程と、次  
いで、かくして得られる分散化混合組成物を転相乳化せ  
しめることにより、水媒体中にカプセル化された粒子を  
生成せしめる第二工程と、しかるのち、前記水媒体中に  
生成したカプセル粒子を水媒体から分離し、乾燥せしめ  
る第三工程とから成り、しかも、該転相乳化後におい  
て、中和された酸基を逆中和せしめることを特徴とす  
る、カプセル型トナーの製造方法。

【請求項4】 前記したアニオン型自己水分散性樹脂  
が、酸基含有重合性単量体類、酸基含有重合性オリゴマ  
ー類、酸基を含有しない重合性単量体類、および酸基を  
含有しない重合性オリゴマー類よりなる群から選ばれ  
る、少なくとも1種の化合物を用いて得られる共重合体

であって、かつ、樹脂固形分の100g当たり20～5  
00mg 当量の酸基を有するものである、請求項1に記  
載のカプセル型トナー。

【請求項5】 前記したアニオン型自己水分散性樹脂  
が、酸基含有重合性単量体類、酸基含有重合性オリゴマ  
ー類、酸基を含有しない重合性単量体類、および酸基を  
含有しない重合性オリゴマー類よりなる群から選ばれ  
る、少なくとも1種の化合物を用いて得られる共重合体  
であって、かつ、樹脂固形分の100g当たり20～5  
00mg 当量の酸基を有するものである、請求項2また  
は3に記載のカプセル型トナーの製造方法。

【請求項6】 前記したアニオン型自己水分散性樹脂  
が、カルボキシル基、燐酸基、スルホン酸基および硫酸  
基よりなる群から選ばれる、少なくとも1種の酸基を有  
するものである、請求項1または4に記載のカプセル型  
トナー。

【請求項7】 前記したアニオン型自己水分散性樹脂  
が、カルボキシル基、燐酸基、スルホン酸基および硫酸  
基よりなる群から選ばれる、少なくとも1種の酸基を有  
するものである、請求項2、3または5に記載のカプセ  
ル型トナーの製造方法。

【請求項8】 前記した第一工程において、さらに、  
0.1～5重量部の帯電制御剤を添加せしめることから  
成る、請求項2または3に記載のカプセル型トナーの製  
造方法。

【請求項9】 前記した第一工程において、さらに、  
0.1～5重量部の離型剤を添加せしめることから成  
る、請求項2または3に記載のカプセル型トナーの製造  
方法。

【請求項10】 前記した第一工程において、さらに、  
0.1～5重量部の磁性粉を添加せしめることから成

る。請求項2または3に記載のカプセル型トナーの製造方法。